

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C08F 14/18, 6/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/35971  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09500</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Dezember 1999 (04.12.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 57 111.9 11. Dezember 1998 (11.12.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DYNEON GMBH [DE/DE]; D-84504 Burgkirchen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLÄDEL, Hermann [DE/DE]; Mühlbachstrasse 96, D-84547 Emmerting (DE). HINTZER, Klaus [DE/DE]; Lindenstrasse 16a, D-84556 Kastl (DE). LÖHR, Gernot [DE/DE]; Schneibsteinstrasse 6, D-84508 Burgkirchen (DE). SCHWERTFEGER, Werner [DE/DE]; Oberer Grasweg 16c, D-84503 Altötting (DE). SULZBACH, Reinhard, Albert [DE/DE]; Kammererstrasse 10, D-84489 Burghausen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: DYNEON GMBH; D-84504 Burgkirchen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>
<p>(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF FLUOROPOLYMERS</p> <p>(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON FLUORPOLYMEREN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Emulsifiers containing fluorine can be separated out of fluoropolymer solutions by adding a non-ionic emulsifier to the dispersion, by separating the emulsifier which contains fluorine by bringing the same into contact with an anion exchanger, and by separating the dispersion from the anion exchanger. The obtained dispersions can be concentrated and can be used for coating applications.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Fluorhaltige Emulgatoren können aus Fluorpolymerdispersionen abgetrennt werden, indem man die Dispersion mit einem nichtionischen Emulgator versetzt, den fluorhaltigen Emulgator durch Inberührungbringen mit einem Anionenaustauscher abtrennt und die Dispersion vom Anionenaustauscher abtrennt. Die erhaltenen Dispersionen können aufkonzentriert und für Beschichtungsanwendungen verwendet werden.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

5

## Wäßrige Dispersionen von Fluorpolymeren

10 Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von Fluorpolymeren, die im wesentlichen frei von fluorhaltigen Emulgatoren sind, ein Verfahren zur Herstellung derartiger Dispersionen und deren Verwendung. Unter "im wesentlichen frei" ist ein Gehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt  
15 weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 25 ppm und insbesondere weniger als 5 ppm zu verstehen.

Polyfluorethylendispersionen finden in der Beschichtungsindustrie breite Anwendung, da die  
20 Beschichtungen einzigartige anwendungstechnische Eigenschaften, wie zum Beispiel Antihafteigenschaften, gute Witterungsbeständigkeit und Nichtentflammbarkeit, aufweisen. Sie werden hauptsächlich zur Beschichtung von Küchengeräten, chemischen Apparaturen und Glasgeweben  
25 eingesetzt. Bei vielen derartigen Anwendungen werden die Dispersionen mit verhältnismäßig hohen Feststoffgehalten, zum Beispiel bis zu 70 Gew.-%, aufgetragen. Diese konzentrierten Dispersionen werden vorwiegend mit nichtionischen Emulgatoren, wie zum Beispiel  
30 Alkylarylpolyethoxyalkoholen und Alkylpolyethoxyalkoholen, kolloidchemisch stabilisiert.

Zur Herstellung von Fluorpolymeren gibt es im Prinzip zwei verschiedene Polymerisationsverfahren, nämlich die  
35 Suspensionspolymerisation, die ein Polymergranulat ergibt, und andererseits die sogenannte Emulsionspolymerisation, die eine wäßrige kolloidale Dispersion ergibt. Die vorliegende Erfindung betrifft die Emulsionspolymerisation, die so erhaltenen Dispersionen und deren Verwendung.

Bei der Herstellung derartiger Dispersionen gibt es im Prinzip zwei Verfahrensschritte, nämlich die Polymerisation und die Aufkonzentrierung.

5 Nach dem Verfahren der wäßrigen Emulsionspolymerisation gelangt man erstens zu nicht aus der Schmelze  
verarbeitbaren Homopolymeren, zum Beispiel PTFE, zweitens  
zu "modifizierten" Polymeren, zum Beispiel einem Polymer  
mit mehr als etwa 99 Mol-% Tetrafluorethylen (TFE) und nur  
10 einer so geringen Menge an Comonomer(en), daß das Produkt  
seinen Charakter als "nicht aus der Schmelze verarbeitbar"  
behält, drittens zu niedermolekularen "Mikropulver"-  
Dispersionen, die aus der Schmelze verarbeitbar sind, und  
viertens zu Copolymeren, wie zum Beispiel Fluorthermo-  
15 plasten oder Fluorelastomeren. Zu den Fluorthermoplasten  
gehören Copolymere, die überwiegend aus TFE und einer  
solchen Menge eines oder mehrerer Comonomere, zum Beispiel  
1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10, Mol-%, bestehen, daß das  
Produkt aus der Schmelze verarbeitbar ist. Übliche  
20 Fluormonomere sind neben TFE Vinylidenfluorid (VDF), andere  
fluorierte Olefine, wie zum Beispiel Chlortrifluorethylen  
(CTFE), insbesondere perfluorierte Olefine mit 2 bis  
8 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Hexafluorpropen (HFP),  
fluorierte Ether, insbesondere perfluorierte Vinylalkyl-  
25 ether mit Alkylteilen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, zum  
Beispiel Perfluor(n-propylvinyl)ether (PPVE). Als  
Comonomere kommen auch nichtfluorierte Olefine in Betracht,  
zum Beispiel Ethylen und Propylen. Die so erhaltenen  
Dispersionen von Polymeren, die aus der Schmelze verarbeit-  
30 bar oder nicht aus der Schmelze verarbeitbar sind, weisen  
in der Regel einen Feststoffgehalt von 15 bis 30 Gew.-%  
auf. Daher muß man zur Erzielung des oben genannten hohen  
Feststoffgehalts für die Anwendung als Beschichtung und  
vorteilhafterweise auch für die Lagerung und den Transport  
35 den Feststoffgehalt durch Aufkonzentrierung erhöhen. Dazu

bedient man sich beispielsweise der thermischen Aufkonzentrierung gemäß US-A 3 316 201, der Dekantierung (US-A 3 037 953) und der Ultrafiltration (US-A 4 369 266).

5 Die bekannte Emulsionspolymerisation erfolgt meistens in einem Druckbereich von 5 bis 30 bar und einem Temperaturbereich von 5 bis 100 °C, wie es beispielsweise in der EP-B 30 663 beschrieben ist. Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung von PTFE-Dispersionen entspricht im  
10 wesentlichen dem bekannten Verfahren zur Herstellung von feinen Harzpulvern, sogenannter Pastenware (US-A 3 142 665). Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Copolymeren, wie zum Beispiel Fluorthermoplastdispersionen, entspricht dem Verfahren zur  
15 Herstellung dieser Materialien in Form von Schmelz-Pellets.

Bei allen diesen Emulsionspolymerisationen ist ein Emulgator erforderlich, der die Polymerisation nicht durch Kettenübertragung stört. Diese Emulgatoren werden  
20 nichttelogene Emulgatoren genannt (US-A 2 559 752). In der Hauptsache verwendet man Perfluorooctansäuren (PFOS, zum Beispiel n-PFOS, CAS-Nr. 335-67-1) in Form von Ammonium- und/oder Alkalisalzen. Bei Verwendung der Abkürzung PFOS im  
folgenden Text sollen andere fluorierte Emulgatoren jedoch  
25 nicht ausgeschlossen sein. Der Gehalt an diesem Emulgator liegt in der Regel im Bereich von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Polymer.

Gelegentlich werden andere Fluoremulgatoren eingesetzt.  
30 So wird beispielsweise in der EP-A 822 175 die Verwendung von Salzen von  $\text{CH}_2$ -haltigen Fluorcarbonsäuren zur Emulsionspolymerisation von TFE beschrieben.  
In der WO-A 97/08214 wird die Verwendung von 2-Perfluorhexylethansulfonsäure oder deren Salzen für die  
35 TFE-Polymerisation beschrieben.

In der US-A 2 559 752 werden weitere fluorierte Emulgatoren beschrieben, die jedoch wegen ihrer geringen Flüchtigkeit keine weite Verbreitung gefunden haben. Diese Chemikalien können zu einer Verfärbung der Endprodukte bei hohen  
5 Verarbeitungstemperaturen führen.

Einer der größten Vorteile von PFOS besteht in ihrer hohen Flüchtigkeit. PFOS ist ein sehr wirksamer Emulgator und wegen ihrer Reaktionsträgheit bei der Polymerisation  
10 praktisch unentbehrlich. PFOS ist jedoch nicht biologisch abbaubar und wird neuerdings als umweltgefährdend eingestuft.

Es ist jedoch bekannt, PFOS aus Abgasen abzutrennen  
15 (EP 731 081), und außerdem wurden vorteilhafte Verfahren zur Abtrennung von PFOS aus Abwasser vorgeschlagen (in der US-A 4 282 162 und den noch unveröffentlichten, am 2. Juni 1998 hinterlegten deutschen Patentanmeldungen 198 24 614.5 und 198 24 615.3).

20 Bei den oben aufgeführten Aufkonzentrationstechniken verbleibt die PFOS größtenteils in der Polymerdispersion, selbst bei Ultrafiltration und Abdekantierung mit einem 100fachen Überschuß des nichtionischen Emulgators.

25 So verbleiben beispielsweise bei der Ultrafiltration gemäß US-A 4 369 266 etwa 30 % des ursprünglichen PFOS-Gehalts in den handelsüblichen Dispersionen. In speziellen Fällen kann der PFOS-Restgehalt auf weniger als 10 % verringert werden,  
30 jedoch ist das Verfahren im allgemeinen ökonomisch nicht sinnvoll: Zur Erzielung einer derartigen Verringerung muß man in der aufzukonzentrierenden Dispersion Wasser und einen nichtionischen Emulgator nachschleusen. Dadurch werden die Laufzeiten unvertretbar lang.



Bei der nachfolgenden Verwendung dieser Dispersionen kann das PFOS in die Umwelt gelangen, zum Beispiel mit dem unvermeidlichen Abwasser zur Reinigung der Einrichtungen und mit einem Aerosol in die Atmosphäre. Bei der  
5 Herstellung von Beschichtungen verstärkt sich letztere Emission noch, da PFOS und ihr Ammoniumsalz hochflüchtig sind. Außerdem werden PFOS und ihre Salze bei den normalerweise angewandten Sintertemperaturen von 350 bis 450 °C durch Decarboxylierung zu Fluorkohlenwasserstoffen  
10 zersetzt, die ein großes Erwärmungspotential für das Klima ("Treibhauseffekt") aufweisen.

Die vorliegende Erfindung liefert feststoffreiche Dispersionen, die im wesentlichen PFOS-frei sind. Im Rahmen  
15 der vorliegenden Erfindung ist unter "im wesentlichen frei" ein Gehalt von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 25 ppm und insbesondere weniger als 5 ppm zu verstehen. Diese Werte beziehen sich nicht nur auf den Feststoffgehalt, sondern  
20 auf die gesamte Dispersion. Dies erreicht man durch Abtrennung von fluorierten Emulgatoren, zum Beispiel PFOS, aus Fluorpolymerdispersionen, wie zum Beispiel PTFE-, Fluorthermoplast- oder Fluorelastomerdispersionen, mittels Anionenaustausch, indem man nämlich der  
25 Fluorpolymerdispersion einen nichtionischen Emulgator zusetzt und diese stabilisierte Dispersion mit einem basischen Anionenaustauscher in Berührung bringt. Dieses Verfahren arbeitet ohne Blockierung oder Verstopfung des Ionenaustauscherbetts durch koagulierte Latexteilchen. Die  
30 erhaltene Dispersion kann gegebenenfalls aufkonzentriert werden.

Als Fluorpolymerdispersionen eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung Dispersionen von Homopolymeren und  
35 Copolymeren aus einem oder mehreren fluorierten Monomeren,

wie zum Beispiel TFE, VDF oder CTFE oder anderen  
fluorierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,  
perfluorierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie  
zum Beispiel HFP, fluorierten Ethern, insbesondere  
5 perfluorierten Vinylalkylethern mit Alkylteilen mit  
1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel  
Perfluor(n-propylvinyl)ether und  
Perfluor(methylvinyl)ether. Als Comonomere kommen auch  
nichtfluorierte Olefine in Betracht, zum Beispiel Ethylen  
10 und Propylen. Die Erfindung soll derartige Dispersionen  
unabhängig davon, ob das erhaltene Fluorpolymer aus der  
Schmelze verarbeitbar ist oder nicht, umfassen.

Die Latexteilchen haben in der Regel einen  
15 submikroskopischen Durchmesser von weniger als 400 nm und  
vorzugsweise von 40 bis 400 nm. Kleinere Teilchengrößen  
lassen sich mit der sogenannten "Mikroemulsions-  
polymerisation" erhalten. Die Latexteilchen sind in  
kolloidchemischem Sinne anionisch stabilisiert. Die  
20 anionische Stabilisierung wird durch anionische Endgruppen,  
meistens COOH-Gruppen, und durch den anionischen Emulgator,  
wie zum Beispiel PFOS, bewirkt. Derartige anionisch  
stabilisierte Dispersionen koagulieren in einem  
Anionenaustauscherbett rasch und blockieren somit das  
25 Ionenaustauscherbett. Dies ist auf den Zusammenbruch der  
elektrischen Doppelschicht an den Ionenaustauscherzentren  
zurückzuführen. Daher wird die Behandlung einer anionisch  
stabilisierten Dispersion mit einem Anionenaustauscher  
insbesondere für höhere Konzentrationen als technisch nicht  
30 sinnvoll erachtet.

Die Beeinträchtigung oder Verstopfung des  
Ionenaustauscherbetts wird schon bei Konzentrationen  
beobachtet, die 1/1000 der Polymerrohdispersionen, das  
35 heißt der Dispersion nach der Polymerisation, betragen.



Für die Wahl eines geeigneten Ionenaustauschers ist die Beobachtung hilfreich, daß der pKa-Wert der mit dem Gegenion des Anionenaustauschers korrespondierenden Säure höher als der pKa-Wert der anionischen Endgruppen des Polymers sein muß. Der Anionenaustauscher weist vorzugsweise ein mit einer Säure mit einem pKa-Wert von mindestens 3 korrespondierendes Gegenion auf.

Demgegenüber wird bei einem Anionenaustauscher in der  $\text{SO}_4^{2-}$ - oder  $\text{Cl}^-$ -Form selbst mit Dispersionen von Copolymeren aus TFE und HFP, sogenanntem "FEP", und aus TFE und PPVE, sogenanntem "PFA", nach längeren Zeiträumen Koagulation beobachtet. Diese beiden Copolymere weisen stark saure Endgruppen auf. Die Bildung derartiger Endgruppen wird in "Modern Fluoropolymers", John Scheirs (Herausgeber), John Wiley & Sons, Chichester (1997), Seiten 227 bis 288, 244, erklärt. Bei der Verarbeitung von TFE-Ethylen- oder VDF-Copolymerdispersionen werden Ionenaustauscherbetten unter derartigen Bedingungen praktisch sofort blockiert oder verstopft.

Daher wird der Anionenaustausch zu Beginn in einer im wesentlichen basischen Umgebung durchgeführt. Vorzugsweise wird das Ionenaustauscherharz in die  $\text{OH}^-$ -Form überführt, jedoch kommen auch mit schwachen Säuren korrespondierende Anionen wie Fluorid oder Oxalat in Betracht. Diese Anionen liegen im allgemeinen in der Dispersion vor und stammen aus der Polymerisationsformulierung.

Die spezielle Basizität des verwendeten Anionenaustauschers ist nicht kritisch. Stark basische Harze sind aufgrund der beobachteten höheren Effizienz bei der PFOS-Abtrennung bevorzugt. Die wirksame Abtrennung von PFOS aus den Dispersionen hängt von den Ionenaustauschbedingungen ab.

Bei schwach basischen Ionenaustauscherharzen bricht PFOS früher durch. Ähnliches gilt für höhere Durchflußraten.

5 Die Durchflußrate ist nicht kritisch, man kann Standard-Durchflußraten anwenden. Die Strömung kann aufwärts oder abwärts gerichtet sein.

10 Der Ionenaustausch kann auch diskontinuierlich durchgeführt werden, indem man die Dispersion mit dem Ionenaustauscherharz in einem Behälter schwach rührt. Danach wird die Dispersion abfiltriert. Durch Anwendung der vorliegenden Erfindung wird bei diskontinuierlicher Fahrweise die Koagulation auf ein Minimum reduziert.

15 Nichtionische Emulgatoren werden in "Nonionic Surfactants", M. J. Schick (Herausgeber), Marcel Dekker, Inc., New York 1967, ausführlich beschrieben.

20 Die Wahl des nichtionischen Emulgators ist auch nicht kritisch. Hierfür kommen Alkylarylpolyethoxyalkohole, Alkylpolyethoxyalkohole oder ein beliebiger anderer nichtionischer Emulgator in Betracht. Dies stellt einen großen Vorteil dar, da bei der Abtrennung von PFOS aus handelsüblichen Dispersionen die Formulierung der  
25 eingesetzten Dispersionen im wesentlichen unverändert bleibt.

Hinsichtlich der Effektivität der PFOS-Abtrennung, den Durchflußraten oder der Blockierung des  
30 Ionenaustauscherbetts konnten bei Verwendung von nichtionischen Tensiden, zum Beispiel vom Alkylarylpolyethoxyalkohol-Typ, zum Beispiel Triton™ X100, oder vom Alkylpolyethoxyalkohol-Typ, zum Beispiel GENAPOL™ X 080, keine Unterschiede festgestellt werden.

Die PFOS-Abtrennung wird vorzugsweise mit Rohdispersionen aus der Polymerisation durchgeführt. Derartigen Dispersionen, die im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 15 bis 30 Gew.-% aufweisen, setzt man eine so große Menge an nichtionischem Emulgator zu, daß die Dispersion während der nachfolgenden Verarbeitung, wie zum Beispiel der Aufkonzentrierung, stabil ist. Hierfür reicht im allgemeinen eine Menge an nichtionischem Emulgator von 0,5 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% aus. Diese Prozentangaben beziehen sich auf den Feststoffgehalt der Dispersion. Nach der PFOS-Abtrennung können die Dispersionen nach üblichen Verfahren aufkonzentriert werden, wie zum Beispiel durch Ultrafiltration oder thermische Aufkonzentrierung. Vorteilhafterweise ist die Konzentration des nichtionischen Emulgators im Endprodukt nicht viel höher als in vergleichbaren handelsüblichen Produkten. Durch die Abwesenheit von PFOS bei diesen Verfahren wird die Aufkonzentrierung nicht beeinträchtigt, das heißt bei der thermischen Aufkonzentrierung und bei der Ultrafiltration bildet sich nicht mehr Koagulat als in Gegenwart von PFOS.

Die Abtrennung von PFOS mittels Anionenaustausch kann auch mit bereits aufkonzentrierten Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von bis zu 70 Gew.-% durchgeführt werden. Wegen der höheren Viskosität und Dichte derartiger Dispersionen ist dieses Verfahren jedoch technisch aufwendiger. In diesem Fall wird der Ionenaustausch vorzugsweise in Aufstromfahrweise betrieben, um Schwierigkeiten aufgrund des Schwebens des Ionenaustauscherbetts zu vermeiden. Die hohe Viskosität erlaubt meist keine hohen Durchflußraten. Für derartige feststoffreiche Dispersionen erscheint die diskontinuierliche Fahrweise vorteilhafter.

Zur PFOS-Abtrennung setzt man der Dispersion in der Regel unter schwachem Rühren 1-5 Gew.-% an nichtionischem Emulgator zu und führt sie über den Anionenaustauscher. Der Anionenaustauscher kann mit einer Lösung von nichtionischem Emulgator, wie er bei der dem Austausch zu unterwerfenden Dispersion verwendet wird, vorbehandelt werden. Das Anionenaustauscherharz wird vorzugsweise in die OH<sup>-</sup>-Form gebracht. Hierzu bringt man das Anionenaustauscherharz mit einer NaOH-Lösung in Berührung.

In der Regel verwendet man für den Ionenaustausch Dispersionen ohne Einstellung des pH-Werts, jedoch kann man den pH-Wert zur Verbesserung der kolloidalen Stabilität der Dispersion auch durch Zusatz einer Base wie wäßriger Ammoniak- oder Natriumhydroxidlösung erhöhen. Ein pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 ist ausreichend. Der erhöhte pH-Wert nimmt keinen großen Einfluß auf die Effizienz der PFOS-Abtrennung. Es wird angenommen, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß die PFOS nicht nur ausgetauscht, sondern auch am Ionenaustauscherharz stark absorbiert wird.

Danach werden die ionenausgetauschten Dispersionen aufkonzentriert, vorzugsweise durch thermische Aufkonzentrierung oder Ultrafiltration. Es konnte keine Beeinträchtigung dieser Verfahren festgestellt werden. Außerdem bleiben die Endverbraucherverarbeitung und die Endanwendungseigenschaften für derartige erfindungsgemäße Dispersionen unverändert.

Der Anionenaustausch in Gegenwart eines nichtionischen Emulgators ohne Blockierung des Ionenaustauscherbetts kann erfolgreich zur Abtrennung eines beliebigen anderen, in einem beliebigen Polymerisationsverfahren eingesetzten anionischen Emulgators angewandt werden.

Das in Rede stehende Verfahren kommt auch für alle Fluorpolymer-Rohdispersionen, wie zum Beispiel Dispersionen von PFA, FEP, THV (THV ist ein Terpolymer aus TFE, HFP und VDF), ET (ET ist ein Copolymer aus TFE und Ethylen), TFE/P (ein Copolymer aus TFE und Propylen), Copolymeren von VDF und HFP sowie Homopolymeren oder Copolymeren, die andere fluorierte Olefine oder Vinylether enthalten, in Betracht. Diese Polymere werden in der oben zitierten Druckschrift "Modern Fluoropolymers" ausführlich beschrieben.

10

Bei der Aufarbeitung gemäß US-A 5 463 021 wird unter anderem eine Behandlung von THV-Rohdispersionen mittels eines Ionenaustauschs als ein Aufarbeitungsschritt beschrieben. Dabei handelt es sich jedoch um einen Kationenaustausch zur Abtrennung von Manganionen, die aus dem als Polymerisationsinitiator verwendeten Permanganat stammen. Dabei wird die stabilisierende elektrische Doppelschicht nicht beeinflusst, da die Latexteilchen anionisch stabilisiert sind.

15

20

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Experimentelle Angaben:

25

Alle Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

Bestimmung von PFOS

30

Die quantitative Bestimmung des PFOS-Gehalts der dem Anionenaustausch unterzogenen Dispersion kann nach der Methode gemäß "Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis", Band 1, Seiten 339 bis 340, Interscience Publishers, New York, NY, 1971, und EP-A 194 690 erfolgen.

35

Bei einer anderen zur Anwendung kommenden Methode wird das PFOS in den Methylester überführt und der Estergehalt gaschromatographisch unter Verwendung eines internen Standards analysiert. Bei letzterer Methode liegt die Nachweisgrenze für PFOS bei 5 ppm. Diese Methode wurde in den folgenden Beispielen angewandt.

#### Anionenaustausch

Es wurde mit Standardgeräten gearbeitet. Die Säulenabmessungen betrugen 5 x 50 cm. Als stark basisches Anionenaustauscherharz wurde AMBERLITE™ IRA 402 mit einer Kapazität von 1,2 meq/ml verwendet (AMBERLITE ist ein Warenzeichen von Rohm & Haas). Das Bettvolumen betrug in der Regel 400 ml. Der Ionenaustauscher wurde mit NaOH-Lösung in die OH<sup>-</sup>-Form gebracht. Der Austauscher wurde mit einer 5%igen Lösung des nichtionischen Emulgators vorbehandelt. Der Ionenaustausch erfolgte bei Raumtemperatur. Die Versuche wurden mit den in Tabelle 1 aufgeführten unterschiedlichen Durchflußraten durchgeführt. Der nichtionische Emulgator wurde den Dispersionen in Form einer 10%igen Lösung zugesetzt. Der Gehalt wurde entsprechend den Angaben in Tabelle 1 variiert. Die Werte beziehen sich auf den Polymergehalt. Die technische Durchführbarkeit dieses Verfahrens wird als erreicht erachtet, wenn mindestens 5 % der theoretischen Kapazität des eingesetzten Ionenaustauscherharzes von der PFOS-haltigen Dispersion genutzt werden, ohne daß das Bett blockiert wird und ohne daß die PFOS durchbricht.

30

Dabei wurden die folgenden nichtionischen Tenside verwendet:



NIS 1: Octylphenoxypolyethoxyethanol (Handelsprodukt TRITON™ X 100, TRITON ist ein Warenzeichen der Union Carbide Corp.).

5 NIS 2: Ethoxylat eines langkettigen Alkohols  
(Handelsprodukt GENAPOL™ X 080, GENAPOL ist ein  
Warenzeichen der Hoechst AG).

10 Beispiele 1 bis 7

Alle Versuche wurden mit AMBERLITE IRA 402 in der OH<sup>-</sup>-Form durchgeführt. Die Vorbehandlung des  
Anionenaustauscherharzes mit einer wäßrigen Lösung des  
15 nichtionischen Tensids wurde gemäß Tabelle 1 verändert.

Die Fluorpolymerdispersion wurde durch Homopolymerisation von TFE gemäß EP-B 30 663 erhalten. Der Feststoffgehalt der verwendeten Rohdispersion beträgt etwa 20 % und die  
20 mittlere Teilchengröße beläuft sich auf etwa 200 bis 240 nm. Der pH-Wert beträgt 7. Die Menge und Art des der Rohdispersion zugesetzten nichtionischen Emulgators wurde gemäß Tabelle 1 geändert.

25 Der PFOS-Gehalt der Dispersion beträgt etwa 0,13 Gew.-%  
(was 3,14 mmol/kg Dispersion entspricht). Dies entspricht 2,7 ml Ionenaustauscherharz pro kg Rohdispersion.  
Beispiel 3 zeigt, daß 54 ml des Gesamtvolumens von 400 ml Ionenaustauscherharz verbraucht werden. Somit belief sich  
30 die zur Verfügung gestellte Ionenaustauschkapazität für alle Beispiele auf einen mehr als 5-fachen Überschuß.

Die experimentellen Angaben gemäß Tabelle 1 zeigen verschiedene Durchflußraten. Während eines gegebenen  
35 Versuchs wurden keine Änderungen der Durchflußrate

beobachtet. Das deutet darauf hin, daß das  
Ionenaustauscherbett nicht blockiert wurde. Die Laufzeit  
der Versuche betrug bis zu 67 h ohne Unterbrechung. Alle  
Beispiele ergeben Dispersionen mit PFOS-Gehalten unter  
5 ppm, der analytischen Nachweisgrenze der angewandten  
Methode.



## Beispiel 8

800 ml AMBERLITE IRA 402 (OH<sup>-</sup>-Form, vorbehandelt mit einer 5%igen Lösung von NIS 1) wurden langsam einem Rührkessel mit 20 Liter Dispersion, die der in den Beispielen 1 bis 7 verwendeten Dispersion ähnlich war, aber durch Ultrafiltration aufkonzentriert worden war (Feststoffgehalt: 52,5 %, PFOS-Gehalt: 0,065 %, NIS-1-Gehalt: 5 %, bezogen auf den Polymergehalt), zugesetzt. Nach 8 h schwachem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Anionenaustauscher abfiltriert und der PFOS-Gehalt der Dispersion analysiert, was ein Ergebnis von weniger als 5 ppm PFOS ergab.

## Beispiel 9

Eine PFA-Rohdispersion wurde analog den Beispielen 1 bis 7 gereinigt. Es wurden 400 ml AMBERLITE IRA 402 (OH<sup>-</sup>-Form, vorbehandelt mit einer 1%igen Lösung von NIS 2) verwendet. Die PFA-Dispersion (1500 ml, Feststoffgehalt 20 %) wurde mit 5 % NIS 2, bezogen auf den Feststoffgehalt der Dispersion, stabilisiert. Diese Dispersion enthielt 0,066 % PFOS und wies einen pH-Wert von 4 auf. Die Dispersion wurde mit einer Durchflußrate von 100 ml/h über das Anionenaustauscherbett geführt. Dies entspricht einer Laufzeit von 15 h. Es wurde keine Blockierung des Betts beobachtet, und die erhaltene Dispersion wies einen PFOS-Gehalt < 5 ppm auf.

## Beispiel 10

Beispiel 9 wurde mit einer mit 5 Gew.-% NIS 2 stabilisierten FEP-Rohdispersion (Feststoffgehalt 20 %, 35

PFOS-Gehalt 0,08 %) wiederholt. Der Ionenaustausch ergab eine FEP-Dispersion mit < 5 ppm PFOS. Es wurde keine Blockierung des Betts beobachtet.

5

#### Beispiel 11

Beispiel 9 wurde mit einer THV-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 % und einer mittleren Teilchengröße von 80 nm wiederholt. Vor dem Anionenaustausch wurde die Dispersion mit einem Kationenaustauscherharz behandelt, wie es in der US-A 5 463 021 beschrieben wird. Der Anionenaustausch ergab eine THV-Dispersion mit < 5 ppm PFOS, und es wurde keine Blockierung des Betts beobachtet.

15

20

Ansprüche

1. Wäßrige Fluorpolymerdispersion, die im wesentlichen  
5 frei von fluorhaltigem Emulgator ist.
2. Dispersion nach Anspruch 1, enthaltend weniger als  
100, bevorzugt weniger als 50, besonders bevorzugt  
weniger als 25 und insbesondere weniger als 5 ppm an  
10 fluorhaltigem Emulgator.
3. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß es sich bei dem Fluorpolymer um  
ein Tetrafluorethylenpolymer handelt.  
15
4. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Polymer mindestens ein Monomer aus der Gruppe  
bestehend aus fluorierten Olefinen mit 2 bis  
8 Kohlenstoffatomen und fluorierten Vinylalkylethern  
20 mit einem Alkylteil mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
enthält.
5. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß das fluorierte Olefin und der fluorierte Ether  
perfluoriert sind.  
25
6. Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei dem fluorierten Olefin um  
Hexafluorpropen und/oder Vinylidenfluorid handelt.  
30
7. Dispersion nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei dem Ether um Perfluor(n-propylvinyl)-  
ether oder Perfluor(methylvinyl)ether handelt.



8. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer 90 bis 100 Mol-% Tetrafluorethylen enthält.
- 5 9. Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluorpolymer ein oder mehrere fluorierte Monomere enthält mit der Maßgabe, daß es sich bei keinem der Monomere um Tetrafluorethylen handelt.
- 10 10. Verfahren zur Abtrennung von fluorhaltigem Emulgator aus einer wäßrigen Fluorpolymerdispersion, bei dem man der Dispersion zur Dispersionsstabilisierung eine wirksame Menge eines nichtionischen Emulgators  
15 zusetzt, die stabilisierte Dispersion zur weitgehenden Abtrennung von fluorhaltigem Emulgator mit einer wirksamen Menge eines Anionenaustauschers in Berührung bringt, die Dispersion vom Anionenaustauscher abtrennt und gegebenenfalls die so  
20 erhaltene Dispersion aufkonzentriert.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt der Dispersion 10 bis 70 Gew.-% beträgt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt 15 bis 30 Gew.-% beträgt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis  
30 15 Gew.-% an nichtionischem Emulgator zusetzt, bezogen auf das Gewicht des Feststoffgehalts der Dispersion.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an nichtionischem Emulgator vorzugsweise 1 bis 5 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, beträgt.

5

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Anionenaustauscher ein mit einer Säure mit einem pKa-Wert von mindestens 3 korrespondierendes Gegenion aufweist.

10

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den Anionenaustauscher in der OH-Form einsetzt.

15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No

PCT/EP 99/09500

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F14/18 C08F6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 464 897 A (DAS SURYYA K ET AL) 7 November 1995 (1995-11-07) abstract; claims column 2, line 20 -column 3, line 7	1-9
A	EP 0 408 363 A (FINE CLAY CO LTD) 16 January 1991 (1991-01-16) abstract; claims column 5, line 11 - line 24	10
A	EP 0 014 431 A (HOECHST AG) 20 August 1980 (1980-08-20) cited in the application abstract	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2000

Date of mailing of the international search report

06/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Mettler, R-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09500

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5464897	A	07-11-1995	AU 2968095 A	22-02-1996
			WO 9603447 A	08-02-1996
EP 0408363	A	16-01-1991	CA 2021053 A	14-01-1991
			JP 3128903 A	31-05-1991
			US 5118787 A	02-06-1992
EP 0014431	A	20-08-1980	DE 2903981 A	07-08-1980
			CA 1135283 A	09-11-1982
			JP 1456552 C	09-09-1988
			JP 55104651 A	11-08-1980
			JP 63002656 B	20-01-1988
			US 4282162 A	04-08-1981

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09500

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F14/18 C08F6/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 464 897 A (DAS SURYYA K ET AL) 7. November 1995 (1995-11-07) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 2, Zeile 20 - Spalte 3, Zeile 7	1-9
A	EP 0 408 363 A (FINE CLAY CO LTD) 16. Januar 1991 (1991-01-16) Zusammenfassung; Ansprüche Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 24	10
A	EP 0 014 431 A (HOECHST AG) 20. August 1980 (1980-08-20) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. März 2000

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

06/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09500

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5464897	A	07-11-1995	AU	2968095 A	22-02-1996
			WO	9603447 A	08-02-1996
EP 0408363	A	16-01-1991	CA	2021053 A	14-01-1991
			JP	3128903 A	31-05-1991
			US	5118787 A	02-06-1992
EP 0014431	A	20-08-1980	DE	2903981 A	07-08-1980
			CA	1135283 A	09-11-1982
			JP	1456552 C	09-09-1988
			JP	55104651 A	11-08-1980
			JP	63002656 B	20-01-1988
			US	4282162 A	04-08-1981



## Aqueous dispersions of fluoropolymers

5

The invention is concerned with aqueous dispersions of fluoropolymers being essentially free of fluorine-containing emulsifiers, a process for making such dispersions and their use. "Essentially free" means a content of less than 100 ppm, preferably less than 50 ppm, especially less than 25 ppm and in particular less than 5 ppm.

Polyfluoroethylene-dispersions find broad applications in the coating industry due to the unique performance of the coatings e.g. antistickiness, good weatherability, and noninflammability. They are mainly used for coating kitchen ware, chemical apparatuses and glass fabrics. In many such applications, the dispersions are applied at relatively high solid contents, e.g., up to 70 weight-%. These concentrated dispersions are prevailingly colloid chemically stabilized by nonionic emulsifiers such as alkyl aryl polyethoxy alcohols and alkyl polyethoxy alcohols.

20

There are basically two different polymerization processes for making fluoropolymers, namely the suspension polymerization leading to a granulat polymer and, on the other hand, the so-called emulsion polymerization leading to an aqueous colloidal dispersion. This invention concerns the emulsion polymerization, the so-obtained dispersions and their use.

25

The manufacturing of such dispersions involves basically two processing steps the polymerization and upconcentration.

30

By the aqueous emulsion polymerization process, there can be produced firstly to non-melt processible homopolymers, e. g. PTFE, secondly to "modified" polymers, e. g. a polymer containing more than about 99 mol% of tetrafluoroethylene (TFE) and

only such a small amount of comonomer(s) to render the product still not processible from the melt, thirdly, low molecular weight “micro powder” dispersions which are processible from the melt and fourthly to copolymers, such as fluorothermoplasts or fluoroelastomers. Fluorothermoplasts include copolymers consisting predominantly of TFE and an amount of one or more comonomer(s), e. g. 1 to 50, preferably 1 to 10 mol%, so that the product is processible from the melt. Common fluoromonomers are, besides TFE, vinylidene fluoride (VDF), other fluorinated olefins, such as chloro-trifluoroethylene (CTFE), especially perfluorinated olefins of 2 to 8 carbon atoms, e. g., hexafluoropropene (HFP), fluorinated ethers, especially perfluorinated vinyl-alkylethers with alkyls of 1 to 6 carbon atoms; e. g. perfluoro-(n-propyl-vinyl)-ether (PPVE). Useful comonomers can also be nonfluorinated olefins, e. g. ethylene and propylene. The so obtained dispersions of polymers, which may be melt-processible or not, usually have solids content of 15 to 30 weight-%. Therefore, for obtaining the above-mentioned high solids content for application as a coating, and – advantageously – also for storing and transportation the solids content has to be increased by upconcentration. Practiced, for example, are the thermal upconcentration as described in US-A 3 316 201, the decantation (US-A 3 037 953) and the ultrafiltration (US-A 4 369 266).

The known emulsion polymerization is carried out mostly within a pressure range of 5 to 30 bars and within a temperature range of 5 to 100 °C as described e.g. in EP-B 30 663. The polymerization process to make PTFE-dispersions is essentially the same as the known process to make fine resin powders, so called paste ware (US-A 3 142 665). The polymerization process to produce copolymers such as fluorothermoplast dispersions is the same process as to produce these materials applied as melt pellets.

All these emulsion polymerizations have in common that they need an emulsifier which does not interfere the polymerization by chain transfer reaction. These emulsifiers are called non-telogenic emulsifiers (US-A 2 559 752). Predominantly, perfluorooctanoic (PFOA) acids (such as n-PFOA, CAS No. 335-67-1) are used as

ammonium and/or alkali salts. When in the following text "PFOA" is used for short it is to be understood that other fluorinated emulsifiers are not excluded. The content of this emulsifier usually ranges from 0,02 to 1 weight-% with respect to the polymer.

- 5 Occasionally other fluoroemulsifiers are used. For example EP-A 822 175 describes the use of salts of  $\text{CH}_2$ -containing fluorocarboxylic acids for the emulsion polymerization of TFE. WO-A 97/08214 discloses the use of 2-perfluorohexyl ethanesulfonic acid or salts for TFE polymerization.
- 10 Still further fluorinated emulsifiers are described in US-A 2 559 752. However, these emulsifiers are not commonly used because of their low volatility. These chemicals may result in discoloration of the end products at high processing temperatures.

One of the biggest advantages of PFOA is its high volatility. PFOA is a very  
15 powerful emulsifier and due to its inertness during the polymerization is practically indispensable. However, PFOA is biologically non degradable and recently is scrutinized as a health hazard to the environment.

However, it is known to remove PFOA from waste gases (EP-B 731 081) and,  
20 furthermore, advantageous processes have been proposed from waste water (US-A 4 282 162 and yet unpublished German Patent Applications 198 24 614.5 and 198 24 615.3 filed June 2,1998).

In the above mentioned upconcentration technologies the PFOA largely stays with  
25 the polymer dispersion, even at the ultrafiltration and the decantation even with a hundred fold excess of the nonionic emulsifier.

For instance at the ultrafiltration as described in US-A 4 369 266, about 30 % of the original PFOA content stays with the commercial dispersions. In special cases the  
30 remaining PFOA content can be reduced to less than 10 % but the process is generally economically not feasible: To achieve such a reduction one has to replenish

the water and a nonionic emulsifier to the dispersion to be upconcentrated. This makes the run times unacceptably long.

During subsequent use of these dispersions, the PFOA may be released to the environment, e.g. via the unavoidable waste-water for cleaning the equipment and via an aerosol into the atmosphere. The latter release is enhanced at the making of the coatings since PFOA and its ammonium salt are very volatile. Furthermore, at the normally used sintering temperatures of 350 to 450 °C PFOA and its salts are decomposed by decarboxylation to fluorocarbons. These chemicals have a high warm up potential for the climate ("green house effect").

The present invention provides high solid dispersions essentially free of PFOA. In this invention, "essentially free" means a content of less than 100 ppm, preferably less than 50 ppm, especially less than 25 ppm and in particular less than 5 ppm. These values are based on the entire dispersion, and not just the solids content. This is achieved by removal of fluorinated emulsifiers, e.g. PFOA, from fluoropolymer dispersions, such as PTFE, fluorothermoplast or fluoroelastomer dispersions, via anion exchange, namely by adding a nonionic emulsifier to the fluoropolymer dispersion and contacting this stabilized dispersion with a basic anion exchanger. This process works without jamming or clogging the ion exchange bed by coagulated latex particles. The resulting dispersion may optionally be upconcentrated

Fluoropolymer dispersions useful in this inventions include dispersions of homopolymers and copolymers of one or more fluorinated monomers, such as TFE, VDF or CTFE or other fluorinated olefins of 2 to 8 carbon atoms, perfluorinated olefins of 2 to 8 carbon atoms, e.g., HFP, fluorinated ethers, especially perfluorinated vinyl-alkyl ethers with alkyls of 1 to 6 carbon atoms, such as perfluoro-(n-propyl-vinyl) ether and perfluoro-(methyl-vinyl) ether. Useful comonomers also include non-fluorinated olefins, such as ethylene or propylene. This invention is intended to include such dispersions whether the resulting fluoropolymer is melt-processible or not.

The latex particles usually have a submicroscopic diameter of less than 400 nm and preferably between 40 – 400 nm. Smaller particle sizes may be obtained by so-called “micro-emulsion polymerization.” The latex particles are anionically stabilized in the sense of colloid chemistry. The anionic stabilization is provided by anionic endgroups, mostly COOH-groups, and by the anionic emulsifier such as PFOA. Such anionically stabilized dispersions coagulate rapidly in an anion exchange bed and thus jam the ion exchange bed. The reason for that is the break down of the electrical double layer at the ion exchange sites. Therefore the treatment of an anionically stabilized dispersion with an anion exchanger is considered to be technically not feasible, in particular for higher concentrations.

The impairing or clogging of an ion exchange bed is already observed at concentrations 1000 times lower than those of the raw polymer dispersions, that is the dispersion after polymerization.

Helpful for the choice of a useful ion exchanger is the observation that the pKa value of the acid corresponding to the counterion of the anion exchanger has to be higher than the pKa value of the anionic endgroups of the polymer. Preferably, the anion exchanger has a counterion corresponding to an acid with a pKa value of at least 3.

In contrast, coagulation is observed on the long term if the anion exchanger is in the  $\text{SO}_4^{-2}$  or  $\text{Cl}^-$  form even with dispersions of copolymers of TFE with HFP, called “FEP”, and of TFE with PPVE, called “PFA”. These copolymers both have strongly acidic endgroups. The formation of such endgroups is explained in “Modern Fluoropolymers”, John Scheirs (Editor), John Wiley & Sons, Chichester (1997), pages 227 to 288, 244. The jamming or clogging of ion exchange beds when processing TFE-ethylene or vinylidene fluoride copolymer dispersions occurs under such conditions almost instantly.

Therefore, at the outset, the anion exchange is performed in an essentially basic environment. Preferably, the ion exchange resin is transformed to the  $\text{OH}^-$  form, but

anions like fluoride or oxalate corresponding to weak acids can also be used. These anions are generally present in the dispersion from the polymerization recipe.

5 The specific basicity of the anion exchanger used is not very critical. Strongly basic resins are preferred due to the observed higher efficiency in removing PFOA. The effective removal of PFOA from the dispersions depends on the ion exchange conditions. Weakly basic ion exchange resins show earlier PFOA break through. The same is true for higher flow rates.

10 The flow rate is not very critical, standard flow rates can be used. The flow can be upward or downward.

The ion exchange process can also be carried out as a batch process by mildly stirring the dispersion with the ion exchange resin in a vessel. After this treatment the  
15 dispersion is isolated by filtration. Use of this invention will minimize coagulation during a batch process.

Non ionic emulsifiers are described in detail in "Nonionic Surfactants edited by M. J. Schick, Marcel Dekker, Inc., New York 1967".

20

The choice of the nonionic emulsifier is not critical either. Alkyl aryl polyethoxy alcohols, alkyl polyethoxy alcohols, or any other non ionic emulsifier can be used. This is a big advantage since the removal of PFOA from commercial dispersions leaves the formulation of the applied dispersions essentially unchanged.

25

No differences could be observed using non ionic surfactants such as alkyl aryl polyethoxy alcohol type, e.g., Triton™ X100, or alkyl polyethoxy alcohol type, e.g., GENAPOL™ X 080, with respect to effectiveness of the PFOA removal, flow rates, or jamming of the ion exchanger bed.

30



The removal of PFOA is preferably carried out with raw dispersions from the polymerization. Such dispersions generally have a solid content of 15 to 30 weight-% to which is added sufficient non-ionic emulsifier to provide dispersion stability during subsequent processing, such as upconcentration. A sufficient quantity of non-ionic emulsifier generally means from 0.5 to 15 weight-% and preferably from 1 to 5 weight-%. These percentages are based upon the solids content of the dispersion. After removal of the PFOA, the dispersions may be upconcentrated using conventional procedures, such as ultrafiltration or thermal upconcentration. It is advantageous that the concentration of the non-ionic emulsifier in the final product is not much higher than in comparable commercial products. The absence of PFOA at these processes is not negatively affecting the upconcentration, that is, not more coagulum is formed than in presence of PFOA at the thermal upconcentration and the ultrafiltration.

The removing of PFOA via anion exchange can also be carried out with already upconcentrated dispersions with a solids content of up to 70 weight-%. However, due to the higher viscosity and density of such dispersions the process is technically more cumbersome. In this case the ion exchange is preferably driven upstream to avoid difficulties due to the floating of the ion exchange bed. Mostly the high viscosity does not permit high flow rates. For such high solid dispersions the batch process appears to be more advantageous.

The removal of PFOA is carried out by adding typically 1 to 5 weight-% nonionic emulsifier to the dispersion under mild agitation conditions and passing over the anion exchanger. The anion exchanger may be preconditioned with a solution of nonionic emulsifier as used with the dispersion to be exchanged. The anion exchange resin is preferably brought into the OH<sup>-</sup> form. This is accomplished by contacting the anion exchange resin with a NaOH solution.

Usually dispersions are used for the ion exchange process without adjusting the pH value but the pH value may be increased to enhance the colloidal stability of the

dispersion by adding a base like aqueous ammonia or sodium hydroxide solution. A pH value in the range of 7 to 9 is sufficient. The increased pH value does not affect very much the efficiency of the removal of PFOA. This is believed to be due to the fact that PFOA is not only exchanged but also strongly absorbed on the ion exchange resin.

Subsequently the ion exchanged dispersions are subjected to upconcentration, preferably using thermal upconcentration or ultrafiltration. No impairing of these processes are observed. Furthermore the end user processing and end use properties for such dispersions according to this invention are not changed.

The anion exchange process in the presence of a non ionic emulsifier without jamming the ion exchange bed can be successfully used for the removal of any other anionic emulsifier used in any polymerisation process.

This process may also be used for any fluoropolymer raw dispersions, such as, for example, dispersions of PFA, FEP, THV (THV is a terpolymer of TFE, HFP VDF), ET (ET is a copolymer of TFE and ethylene), TFE/P (a copolymer of TFE and propylene), copolymers of VDF and HFP as well as homopolymers or copolymers comprising other fluorinated olefins or vinyl ethers. These polymers are described in detail in "Modern Fluoropolymers" cited above.

The work up procedure as disclosed in US-A 5 463 021 describes inter alia, a treatment of THV raw dispersions via an ion exchange process as one work up step. However, this is a cationic exchange process to remove the manganese ions originated from the permanganate used as polymerization initiator. During the cationic exchange process the stabilizing electrical double layer is not affected because the latex particles are anionically stabilized.

The invention is illustrated by the following examples.

Experimental details:

All percentages are by weight unless otherwise stated.

## 5 Determination of PFOA

The PFOA content of the anion exchanged dispersion may be quantitatively analyzed by using the method described in "Encyclopedia of Industrial Chemistry Analysis", Vol. 1, pages 339 to 340, Interscience Publishers, New York, NY, 1971 and in  
10 EP-A 194 690. Another method used is the conversion of the PFOA to its methyl ester and analyzing the ester content by gas chromatography using an internal standard. The detection limit for PFOA for the latter method is 5 ppm. The latter method was used in the following examples

## 15 Anion exchange

Standard equipment was used. The dimensions of the column were 5 x 50 cm. AMBERLITE™ IRA 402 with a capacity of 1.2 meq/ml as strong basic anion exchange resin was used (AMBERLITE is a Trademark of Rohm & Haas). The bed  
20 volume was usually 400 ml. The ion exchanger was brought into the OH<sup>-</sup> form with NaOH solution. The exchanger was preconditioned with a 5%-solution of the non ionic emulsifier. The ion exchange was carried out at room temperature. The experiments were performed at different flow rates as given in Table 1. The non ionic emulsifier was added as a 10 % concentrated solution to the dispersions. The content  
25 was varied as given in Table 1. The values are based on the polymer content. The technical feasibility of this process is considered to be accomplished if at least 5 % of the theoretical capacity of the ion exchange resin supplied is consumed by the PFOA containing dispersion without jamming the bed and without break through of PFOA.

30 The nonionic surfactants applied are:

NIS 1: octyl phenoxy polyethoxy ethanol (commercial product TRITON™ X 100, TRITON is a Trademark of Union Carbide Corp.).

5 NIS 2: ethoxylate of a long-chain alkanol (commercial product GENAPOL™ X 080, GENAPOL is a Trademark of Hoechst AG).

#### Examples 1 to 7

All experiments were carried out with AMBERLITE IRA 402 in the OH<sup>-</sup> form.

10 Preconditioning of the anion exchange resin with an aqueous solution of the non ionic surfactant was changed as indicated in Table 1.

The fluoropolymer dispersion was obtained by homo-polymerization of TFE according to EP-B 30 663. The solid content of the raw dispersion used is about  
15 20 %, and the average particle size is about 200 to 240 nm. The pH value is 7. The amount and the type of the non ionic emulsifier added to the raw dispersion was changed as indicated in Table 1.

The PFOA content of the dispersion is about 0.13 weight-% (amounting to  
20 3.14 mmol/kg dispersion). This corresponds to 2.7 ml of ion exchange resin per kg of raw dispersion. Example 3 shows that 54 ml of the total volume of 400 ml ion exchange resin are used. Thus, the provided ion exchange capacity was more than 5 times in excess for all examples.

25 The experimental details in Table 1 show different flow rates. During a given experiment no changes in the flow rate were observed. This is an indication of the absence of jamming of the ion exchange bed. The run time of the experiments was up to 67 h without interruption. All the examples result in dispersions with PFOA contents of less than 5 ppm, the analytical detection limit of the method used.

### Example 8

800 ml of AMBERLITE IRA 402 (OH<sup>-</sup> form, preconditioned with a 5%-solution of NIS 1) was slowly added to a stirred vessel containing 20 liters of dispersion similar to that used in examples 1 to 7, but upconcentrated by ultrafiltration (solid content: 52.5 %, PFOA content: 0.065 %, NIS 1 content: 5 % based on polymer content). After mild stirring for 8 h at room temperature the anion exchanger was filtered off and the PFOA content of the dispersion was analyzed resulting in less than 5 ppm PFOA.

### Example 9

The same procedure as for examples 1 to 7 was used for purification of a PFA raw dispersion. 400 ml of AMBERLITE IRA 402 (OH<sup>-</sup> form, preconditioned with 1%-solution of NIS 2) were used. The PFA dispersion (1500 ml, solid content 20 %) was stabilized with 5 weight-% of NIS 2 based on the solid content of the dispersion. This dispersion contained 0.066 weight-% of PFOA and showed a pH value of 4. The dispersion was passed over the anion exchanger bed with a flow rate of 100 ml/h. This corresponds to a run time of 15 h. No jamming of the bed was observed and the resulting dispersion showed a PFOA content of <5 ppm.

### Example 10

Example 9 was repeated using a FEP raw dispersion (solid content 20 weight-%, PFOA content 0.08 weight-%) stabilized with 5 weight-% of NIS 2. The ion exchange process resulted in a FEP dispersion containing <5 ppm of PFOA. No jamming of the bed was observed.

TABLE 1

[illegible]



### Example 11

Example 9 was repeated but with a THV dispersion having a solid content of 20 % and a average particle size of 80 nm. Before subjecting the dispersion to the anion  
5 exchange it was treated with a cation exchange resin as described in US-A 5 463 021. The anion exchange process resulted in a THV dispersion containing <5 ppm of PFOA and no jamming of the bed was observed.

## Claims:

1. Aqueous fluoropolymer dispersion, being essentially free of fluorine-containing emulsifier.
- 5 2. Dispersion according to claim 1, containing less than 100, preferably less than 50, especially less than 25 and particularly less than 5 ppm of fluorine-containing emulsifier.
- 10 3. Dispersion according to claims 1 or 2, characterized in that the fluoropolymer is a polymer of tetrafluoroethylene.
4. Dispersion according to claim 3, characterized in that the polymer contains at least one monomer selected from the group consisting of fluorinated olefins of  
15 2 to 8 carbon atoms and fluorinated vinyl-alkyl ethers with an alkyl of 1 to 6 carbon atoms.
5. Dispersion according to claim 4, characterized in that the fluorinated olefin and ether is perfluorinated.
- 20 6. Dispersion according to claim 4, characterized in that the fluorinated olefin is hexafluoropropene and/or vinylidene fluoride.
7. Dispersion according to claim 5, characterized in that the ether is  
25 perfluoro-(n-propyl-vinyl) ether or perfluoro-(methyl-vinyl) ether.
8. Dispersion according to claim 3, characterized in that the polymer contains 90 to 100 mol% tetrafluoroethylene.
- 30 9. Dispersion according to claims 1 or 2, characterized in that the fluoropolymer comprises one or more fluorinated monomers, with the proviso that none of the

monomers are tetrafluoroethylene.

10. A process for removing fluorine-containing emulsifier from an aqueous fluoropolymer dispersion which comprises adding to the said dispersion an effective amount of a nonionic emulsifier to stabilize the dispersion, contacting this stabilized dispersion with an effective amount of an anion exchanger to essentially remove fluorine-containing emulsifier and separating the dispersion from the anion exchanger and optionally, subjecting the so-obtained dispersion to upconcentration.
11. The process as claimed in claim 10, characterized in that the solids content of the said dispersion is 10 to 70 weight-%.
12. The process as claimed in claim 11, characterized in that the solids content is 15 to 30 weight-%.
13. The process as claimed in one or more of claims 10 to 12, characterized in that 0.5 to 15 % by weight of nonionic emulsifier are added, based on the weight of the solids content of the dispersion.
14. The process as claimed in claim 13, characterized in that the nonionic emulsifier concentration is preferably 1 to 5 % of the solids content.
15. The process as claimed in one or more of claims 10 to 14, characterized in that the anion exchanger has a counterion corresponding to an acid with a pKa value of at least 3.
16. The process as claimed in one or more of claims 10 to 15, characterized in that the anion exchanger is used in the hydroxyl form.

## Abstract

Fluorine-containing emulsifiers can be removed from fluoropolymer dispersions by adding to the dispersion a non ionic emulsifier, removing the fluorine-containing  
5 emulsifier by contact with an anion exchanger and separating the dispersion from the anion exchanger. The resulting dispersions can be upconcentrated and used for coating applications.